

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-275682
(43)Date of publication of application : 09.11.1990

(51)Int.Cl. H01L 33/00
H01L 21/20
H01L 21/205
H01S 3/18

(21)Application number : 01-110501
(22)Date of filing : 28.04.1989

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
(72)Inventor : OBA YASUO
IZUMITANI TOSHIHIDE
HATANO GOKOU

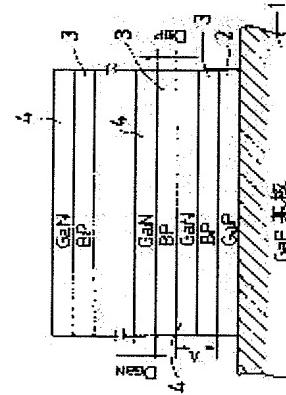
(30)Priority
Priority number : 64 6222 Priority date : 13.01.1989 Priority country : JP

(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR MATERIAL AND SEMICONDUCTOR ELEMENT USING SAME AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a large band gap, to perform a PN control and to obtain a stable crystal by laminating a GaxAl_{1-X}N(0≤x≤1) layer on a BP layer having small ion properties and easy PN control to form a hetero junction.

CONSTITUTION: A semiconductor wafer having a superlattice structure of GaN /BP is provided, a GaP layer 2 is formed as a buffer layer on a GaP substrate 1, and BP layers 3 and GaN layers 4 are alternately laminated in a predetermined period thereon. A GaxAl1-XN layer 4 is grown on the layer 3 of sphalerite (ZB) structure to obtain a Bi1-xN layer having the ZB structure, thereby attaining an excellent compound semiconductor material having large band gap, easy PN control and high crystal quality. The GaN, AlN, BP are mixed to form a mixed crystal to obtain a similar compound semiconductor material having large band gap of ZB structure. Thus, the material having a wide band gap, easy PN control and excellent crystallinity is obtained.



⑫ 公開特許公報 (A)

平2-275682

⑬ Int. Cl. 5

H 01 L 33/00
21/20
21/205
H 01 S 3/18

識別記号

府内整理番号

A 7733-5F
7739-5F
7739-5F
7377-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)11月9日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全23頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体材料とこれを用いた半導体素子およびその製造方法

⑯ 特願 平1-110501

⑰ 出願 平1(1989)4月28日

優先権主張 ⑮ 平1(1989)1月13日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-62222

⑰ 発明者 大場 康夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 発明者 泉谷 敏英 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 発明者 波多野 吾紅 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑯ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑯ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明細書

1. 発明の名称

化合物半導体材料とこれを用いた半導体素子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) BとPを含んで閃亜鉛鉱型の結晶構造が付与された $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) からなることを特徴とする化合物半導体材料。(2) 閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層を用いて構成されたことを特徴とする化合物半導体素子。(3) BP層と $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層のヘテロ接合を有し、 $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有することを特徴とする化合物半導体素子。(4) BPと $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) の超格子層を有し、 $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有することを特徴とする化合物半導体素子。

(5) 閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する

 $Ga_xAl_{1-x}B_{1-y}N_yP_z$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 液晶層を用いて構成されたことを特徴とする化合物半導体素子。(6) $x + y \sim z$ を満たすことを特徴とする請求項5記載の化合物半導体素子。(7) 平均組成式が $Ga_xAl_{1-x}B_{1-y}N_yP_z$ で表され、組成が $x + y \sim z$ 、および $z \leq 0, 8$ を満たしてかつ、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する、 $Ga_xAl_{1-x}N$ と BP の超格子層または液晶層を有することを特徴とする化合物半導体素子。(8) 前記超格子層または液晶層は、基板上に、平均組成を変化させた $Ga_xAl_{1-x}N$ と BP の超格子層もしくは $Ga_xAl_{1-x}B_{1-y}N_yP_z$ が交互に積層された多層構造または BP 層からなるバッファ層を介して形成されていることを特徴とする請求項7記載の化合物半導体素子。

(9) 前記超格子層または液晶層は、 GaP, SiC または Si 基板上に形成されていることを特徴とする請求項4, 5または7のいずれかに記

載の化合物半導体素子。

(10) 様数の反応管を備えた有機金属気相成長装置を用いて、基板を複数の反応管の間で移動させて、基板上に B_P 層と $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層を順次成長させてヘテロ接合を形成する工程を有することを特徴とする化合物半導体素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は、短波長発光素子として有用な広バンドギャップの化合物半導体材料とこれを用いた半導体素子およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

高速度かつ高密度の情報処理システムの発展に伴い、短波長半導体レーザの実現が望まれている。従来半導体レーザの材料としては、 $AlGaAs$ 系、 $InGaAsP$ 系、 $AlInP$ 系等の III-V 族半導体材料が使用されてきた。しかしこれらはいずれもバンドギャップの値が緑色

GaN は結晶構造がウルツ鉱型 (Wurzite 型、以下これを WZ 型と略称する) であり、しかもイオン性が大きいため格子欠陥が生じ易く、低抵抗の p 型半導体を得ることができない。

この様な問題を解決するため、従来の半導体レーザ用に開発された材料である B_N を含まない III-V 族系の化合物に B_N を混合してバンドギャップを大きくした材料を得る試みがなされている。しかし、従来用いられている材料と B_N を含む材料とでは格子定数が 20~40% と大きく異なり、また格子型も異なるため、安定な結晶は得られていない。例えば、 GaP に N を混合した場合、 N は GaP の 1% 以下しか混合できず、十分広いバンドギャップを得ることは不可能であった。

本発明者らの研究によれば、 GaN や AlN で低抵抗の p 型結晶が得られないのは、イオン性が大きいことによる欠陥が生じ易いことの他に、これらが閃亜鉛鉱型 (Zinc Blende 型、以下 ZB 型と略称する) の結晶構造ではなく、WZ 構造を

発光の要求にはほど遠い。緑色発光を実現するためには、既存の材料でなく、新しい考えに基づく材料設計が望まれる。

III-V 族化合物半導体材料を大きなバンドギャップという観点から見ると、 BN (4 または 8 eV), AlN (8 eV), GaN (3.4 eV), InP (2.4 eV), AlP (2.5 eV), GaP (2.3 および 2.8 eV) 等の、軽めの III 族元素の窒化物と磷化物が大きいバンドギャップを有する。しかしながらこれらのうち、 BN は、バンドギャップが大きいが 4 配位 (sp^3) 結合を有する高圧相 ($c-BN$) は合成しにくく、しかも 3 種の多形を有し、混合物もでき易いので使用できない。不純物ドーピングも難しい。 InN は、バンドギャップが小さめであり、熱的安定性に乏しく、また普通多結晶しか得られない。 AlP , GaP は、いずれもバンドギャップがやや足りない。残る AlN , GaN は、バンドギャップが大きく、また安定性にも優れており、短波長発光用として適していると言える。ただ、 AlN ,

持っていることが本質的な原因である。この事情を以下に図面を参照して説明する。

第 7 図 (a) は、立方晶の半導体のバンド構造である。ここでは便宜上伝導帶の底を「点にしてあるが、他の場所にあっても議論に本質的な差はない。問題となる価電子帯の頂上付近は重いホールと軽いホールのバンドが縮退している。また、価電子帯にはスピン軌道相互作用のため低エネルギー側にシフトした軌道が存在する。この場合はホールは重いバンドと軽いバンドの両方に存在するので有効質量は両者の平均になる。しかし、六方晶の WZ 構造では強い一軸異方性のため結晶場の影響が強く現われ、第 7 図 (b) のように重いホールと軽いホールのバンドの縮退が解け、重いホールのバンドが高エネルギー側にシフトしてしまう。その結果、ホールはこの重いホールのバンドに存在することになる。そのため、ホールの有効質量が重くなるので、アクセプタ単位のエネルギーも深くなり、ホールを放出しにくくなつて、低抵抗の p 型ができないのである。」

(発明が解決しようとする課題)

以上のように従来、緑色発光半導体レーザや高輝度青色LEDを実現するために必要である、バンドギャップが例えば2.7 eV以上と十分大きく、pn制御が可能で、結晶の質もよい、という条件を満たす半導体材料は存在しなかった。AlN, GaNなどの窒化物は大きいバンドギャップを得る上で有効な材料であるが、低抵抗のp型層を得ることができなかった。

本発明は上記した点に鑑みなされたもので、大きいバンドギャップを有し、pn制御が可能でしかも安定した結晶が得られる化合物半導体材料を提供することを目的とする。

本発明はまた、その様な化合物半導体材料を用いて構成された半導体素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【発明の構成】

(課題を解決するための手段)

本発明者らの研究によれば、本来WZ構造である結晶であっても、安定なZB構造を有する結

オーダリング現象が観測され、Ga-N, B-Pの結合が生じることにより、全系のエネルギーが低下して安定な混晶として存在することが明らかになった。これらの事実から、安定な混晶を得るためにには必ずしも格子定数や格子型が同じであることは必要ではなく、結合長が同じであることが重要であるといえる。そこで本発明は、第2に、 $Ga_x Al_{1-x} B_{1-y} N_y P_z$ 系の混晶において、好ましくは組成を、 $x+y-z$ とし、Ga-N, Al-NとB-Pのオーダリングを構造的に生じさせた化合物半導体材料を提供する。

更に本発明は、上述のようにしてZB型の結晶構造を付与したGa-Al-N層を用いて半導体素子を構成したことを特徴とする。

また本発明は、上述のような半導体素子を製造するに際して、複数の反応管を有する有機金属気相成長装置を用いて、基板を複数の反応管の間で移動させて基板上にBP層とGa-Al-N層を順次成長させてヘテロ接合を形成する工程を有することを特徴とする。

品上に成長させれば、ある程度の厚さまではZB構造を保つことが判明した。従って本発明は第1に、 $Ga_x Al_{1-x} N$ ($0 \leq x \leq 1$)層を、これとほぼ同一の結合長を有し、かつZB構造であってイオン性が小さくpn制御が容易であるBP層上に積層してヘテロ接合を構成することにより、窒化物の直接遷移型の広バンドギャップ特性とBPの低イオン性で欠陥の生じ難い性質を併せ持つZB構造の化合物半導体材料を提供する。

また本発明者らの研究によれば、従来熱力学的に安定な混晶が作製できないと考えられていたBとGa, Al, InというⅢ族元素の組合せ、若しくはNとP, Asの組合せを含むⅢ-V族化合物半導体材料系においても、BとNを同時に比較的多量に混合することにより、安定な混晶を得ることができる場合のあることが判明した。それは、 $Ga_x B_{1-x} N$, P_z 系の混晶において、その組成が $x-z$ をほぼ満足する場合である。透過型電子顕微鏡による観察を行うと、Ga-N, B-Pが選択的に結合して交互に整列しているオ

(作用)

本発明によれば、ZB構造であるBP層上にGa, Al-N, N層を成長することにより、ZB構造を有するGa, Al-N, N層が得られ、バンドギャップが大きく、pnの制御が容易で結晶の質もよい優れた化合物半導体材料が得られる。またGaN, AlNとBPを混合して混晶を作製することにより、同様にZB構造のバンドギャップの大きい優れた化合物半導体材料が得られる。そしてこれらの材料を用いて緑色よりも短波長の発光素子を実現することができる。

また本発明の方法によれば、複数の反応管を有する有機金属気相成長装置を用いて、基板をこれら反応管の間で移動させることにより、それぞれの原料ガスを極めて短時間で鋭い濃度変化をもって交互に基板上に供給することができる。これにより、所望の積層周期でBP層とGa, Al-N層が交互に積層された多層構造の素子ウェハを得ることができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図は、一実施例によるGaN/BPの超格子構造を有する半導体ウェハである。この実施例では、GaN基板1上にバッファ層としてのGaN層2が形成され、この上にBP層3とGaN層4が交互に所定の周期で積層されている。

第2図は、このような超格子構造半導体ウェハを製造するために用いたマルチチャンバ方式の有機金属気相成長(MOCVD)装置である。図において、11, 12および13は石英製の反応管でありそれぞれの上部に位置するガス導入口から必要な原料ガスが取り入れられる。これらの反応管11, 12および13は一つのチャンバ14にその上蓋を通して垂直に取付けられている。基板15はグラファイト製サセプタ16上に設置され、各反応管11, 12, 13の開口に対向するよう配置されて外部の高周波コイル17により高温に加熱される。サセプタ16は、石英製ホルダ18に取付けられ、磁性流体シールを介した駆動

軸により各反応管11, 12, 13の下を高速度で移動できるようになっている。駆動は、外部に設置されたコンピュータ制御されたモータにより行われる。サセプタ中央部には熱電対20が置かれ、基板直下の温度をモニタして外部に取出す。そのコード部分は回転によるよじれを防止するためスリップリングが用いられる。反応ガスは、上部噴出口21からの水素ガスのダウンフローの速い流れにより押出され、互いの混合が極力抑制されながら、排気口22からロータリーポンプにより排気される。

この様なMOCVD装置により、各反応管11, 12, 13を通して所望の原料ガスを流し、基板15をコンピュータ制御されたモータで移動させることにより、基板15上に任意の積層周期、任意組成を持って多層構造を作製することができる。この方式では、ガス切替え方式では得られない鋭い濃度変化が容易に実現できる。またこの方式では、急峻なヘテロ界面を作製するためにガスを高速で切替える必要がないため、原料ガスである

NH₃やPH₃の分解速度が遅いという問題をガス流速を低く設定することにより解決することができる。

この第2図のMOCVD装置を用いて、具体的に第1図に示す半導体ウェハを作製し、得られたウェハの結晶層の性質を調べた。その結果を以下に説明する。用いた原料ガスは、メチル系有機金属のトリメチルガリウム(TMГ), トリメチルアルミニウム(TMA), ジボラン(B₂H₆)またはトリエチル硼素(TEB)とfosfordin(PH₃), アンモニア(NH₃)である。基板温度は850~1150°C, 圧力は0.3気圧、原料ガスの総流量は1L/minであり、成長速度が1μm/hとなるようにガス流量を設定した。具体的な各原料ガスの流量は、TEBが1×10⁻⁶mol/min, TMГが1×10⁻⁶mol/min, PH₃が5×10⁻⁴mol/min, NH₃が1×10⁻³mol/minである。積層周期は、50~300Å、BP層3とGaN層4の膜厚比(D_{BP}/D_{GaN}-r)は1または2に保った。

得られた超格子層は、オージェ分光法によりB, Gaの信号をアライオンによりエッチングしながら追跡した結果、いずれの界面も濃度変化は鋭いことが判明した。この鋭さは、オージェ電子のエスケープ・レンジスと同程度の3nm程度であった。また50周期の超格子層についてX線の小角散乱により長周期構造を調べたところ、これもよい長距離秩序を反映したものであった。

また作製した超格子層のGaN層のホール測定において、キャリア濃度が1×10¹⁶/cm³程度のn型伝導を示し、N原子の空孔は非常に少ないことが明らかになった。TMГをTMAに置換していくと、GaNはGa, Al_{1-x}Nと混晶化してこれとBP層との超格子層が得られるこも確認された。この超格子層の電気抵抗は、xが0.4以上では著しく増大し、ほぼ絶縁体となる高抵抗になった。

GaN/BP超格子層で、r=2に保ちながら積層周期を60Å以下にしたところ、X線ディフラクトメータにおける回折パターンから、GaN

に起因するWZ構造の反射が不明瞭になり出し、40Å以下では共にZB構造になっていると思われる反射が認められた。但し格子は歪んでいる。これにより、積層膜の膜厚を選べばZB構造のGaNが合成されることが確認された。BP層を70Åとし、GaN層の膜厚を変化させたところ、GaN層が50ÅまではZB構造のGaN層が成長し、GaN層膜厚に対して直線的にバンドギャップが増大した。

GaNに代わってAlNを成長させた場合も、同様の結果が得られた。従って膜厚の比を変化させ、あるいはGa_xAl_{1-x}Nを成長させて組成比xを変化させれば、格子定数を一定に保ちながらバンドギャップを変化させることができる。またGa_xAl_{1-x}N層とBP層の膜厚比が1.0以上では、間接遷移型から直接遷移型になることが認められた。

前述のようにアンドープの場合、この実施例による超格子層はn型伝導を示すが、ジメチルジンク(DMZ)を原料ガスと混合してZnのドーピ

ガスは排気口25から排気される。基板27はグラファイト製サセプタ26に載置されて反応管23内に配置され、外部の高周波コイル28により誘導加熱されるようになっている。29はサセプタ26の温度を検出する熱電対である。

この第4図のMOCVD装置を用いて、第3図に示すようにGaP基板1上にGaP層2を成長させ、その上にGa_xAl_{1-x}B_yN_zP_{1-z}(0≤x,y,z≤1)混晶層5を成長させた。原料ガスは、メチル系有機金属のトリメチルガリウム(TMGA)、トリメチルアルミニウム(TMA)、ジボラン(B₂H₆)またはトリエチル硼素(TEB)とフォスフィン(PH₃)、アンモニア(NH₃)である。基板温度は850~1150°C、圧力は0.3気圧で、NとAl、BとPがほぼ同量混入するように、各原料ガス流量を設定した。

得られたGa_xAl_{1-x}B_yN_zP_{1-z}層5を、エレクトロシ・プローブによる特性X線で面分析、組成分析を行ったところ、成長条件によっ

て行うことにより、p型結晶を得ることが可能であった。DMZの量を変化させることにより、伝導型と同時にキャリア濃度の制御も可能であった。

以上のようにこの実施例によれば、これまで困難であった空化物(GaAlN, GaN, AlN)と焼化物(BP)の急峻なヘテロ接合を作製することができ、これによりZB構造のpn制御可能な広バンドギャップ(>2.7eV)の化合物半導体ウェハが得られる。この半導体ウェハを用いれば、高輝度青色LEDや緑色光半導体レーザを作成することができる。

第3図は、本発明の別の実施例の半導体ウェハである。この実施例では、GaP基板1にバッファ層としてのGaP層2を介して混晶であるGa_xAl_{1-x}B_yN_zP_{1-z}層5を成長させている。

第4図は、第3図の半導体ウェハを作製するために用いたMOCVD装置である。23は石英製反応管であり、その上部に位置するガス導入口24から原料ガスが導入される。反応管23内の

NとAl、BとPがほぼ同量だけ均一に混入していることが確認され、このときX線回折において全体がZB構造をもつてエピタキシャル成長していることが確認された。また透過型電子顕微鏡による観察では、きれいな格子面が認められ、クラスター化した領域はなかった。

またp型結晶を得るため、ジエチルジンク(DEZ)を原料ガスに混合して同様の結晶成長を行った。得られた結晶は、抵抗率が10³Ω·cmと高いが、p型であることが確認され、フォトoluminescenceが調べられた。

こうしてこの実施例によても、バンドギャップが大きく、pn制御が可能でしかも結晶の質がよいBPとGaAlNの混晶層を得ることができる。

次に本発明を具体的な素子に適用した実施例を説明する。

第5図は、GaAlN/BP超格子層を用いたLEDの実施例である。Siドープのn型GaP基板31に、バッファ層としてSiドープのn型

B P層3 2を約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 成長させ、この上にS iドープのn型G a A l N / B P超格子層3 3を約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、M gドープのp型G a A l N / B P超格子層3 4を約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 順次成長させている。結晶成長は、第2図に示したM O C V D装置により行った。超格子層3 3、3 4は具体的には、G a_{0.9}A l_{0.1}NとB Pの交互積層であり、 $10\text{ \AA} + 10\text{ \AA}$ の繰返しとなっている。n型超格子層3 3は、シラン(S iH₄)をドーパントとして用いて、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ を得、p型超格子層3 4はシクロベンタジエニルマグネシウム(C P₂M g)をドーパントとして用いてキャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ を得ている。素子ウェハ両面にはそれぞれIn電極3 5、3 6を設けている。

この構造により、高輝度青色発光が得られる。

第6図は、G a A l N / B P超格子層によるD Hレーザの実施例である。先の実施例と同様に、第2図のM O C V D装置を用いて作られる。即ちn型G a P基板4 1にまずバッファ層としてS i

ドープのn型B P層4 2を形成し、この上にS iドープのn型G a A l N / B P超格子層4 3を約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、次いでアンドープのG a A l N超格子層4 4を約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、更にこの上にM gドープのp型G a A l N / B P超格子層4 5を約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 成長させている。アンドープの超格子層4 4が活性層である。各超格子層4 3~4 5の組成は、G a_{0.9}A l_{0.1}NとB Pの交互積層である。p型およびn型超格子層4 5、4 3では、 $7\text{ \AA} + 13\text{ \AA}$ の 2.0 \AA 周期でバンドギャップが約 3.0 eV 、アンドープ超格子層4 4では $5\text{ \AA} + 5\text{ \AA}$ の 10 \AA 周期でバンドギャップは 2.7 eV である。n型超格子層4 3は、S iドーピングをS iH₄により行なってキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ を得、p型超格子層4 5はM gドーピングをC P₂M gを用いて行ってキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ を得ている。両面にはIn電極4 6、4 7が形成されている。

この実施例のD Hレーザにより、青色発光が得られる。

本発明は、上記実施例に限られるものではない。例えば、III族元素としてG a、A l、Bの他に少量のI n、T l等を混入すること、またV族元素としてA s、S b、B iなどを混合することが可能である。原料ガスとして、G a原料にはトリエチルガリウム(TEG)、A lにはトリエチルアルミニウム(TEA)などのエチル基有機金属を用い、Bの原料としてトリメチルボロン(T M B)を用いることができる。N原料としても、アンモニアの代わりに窒素ガスやヒドログン(N₂H₄)、更にはG a(C₂H₅)₃・N H₃、G a(C H₃)₃・N(C H₃)₃、A l(C₂H₅)₃・N H₃、A l(C H₃)₃・N(C H₃)₃等のアダクトと呼ばれる有機金属化合物を用いることができる。

本発明による化合物半導体材料即ち、G a A l NとB Pの超格子構造半導体または混晶半導体G a_xA l_yB_{1-x-y}N_zP_{1-z}は、既に述べたように直接遷移型と間接遷移型、W Z構造とZ B構造という性格の異なるものの組み合わせ

であり、A l - N、B - Nの結合長が他の結合長に比べて特に短い、A l Nは高抵抗である、といった点が問題である。この半導体材料が安定に存在するためには、x+yがzと略等しいことが必要であることは既に述べた。

次に結晶構造の問題が重要である。一般にイオン性の高い結晶は六方晶構造をとりやすく、特にp型のドーピングが困難になる傾向がある。これは六方晶構造の強い一軸異方性による結晶場の効果で、重いホールがバンドの縮退を解き、価電子帯頂上をなすバンドを構成するためと考えられる。この理由からW Z構造をとるものが多いII-VI族化合物のpn接合は満足のいくものが得られないと考えられている。以上の点から、pn接合を作製するためには、立方晶構造の結晶が不可欠である。A l N、G a Nはそれぞれバンドギャップが 6.2 eV 、 3.4 eV と大きく直接遷移型であって好ましいのであるが、結晶は共にW Z構造をとる。残る構成要素であるB、Pの化合物B Pはバンドギャップが約 2.0 eV と小さく間接遷移

型であるが、構造はZB型である。したがって結晶をZB型に保つ上で必要なZB型成分であるBPの下限が決定される筈である。本発明者らの実験によれば、BP成分の下限が0.2、つまり $x+y \sim z \leq 0.8$ あることが必要であった。これ以上になると結晶の一部がWZ構造をとり始める。

もう一つはバンド構造の問題である。BPはX点に伝導帯の底をもつ間接遷移型であり、AlN、GaNはΓ点に底を持つ直接遷移型である。第8図はこれらの物質から想定される混晶の組成によるバンドギャップ、伝導帯の底の位置の変化である。ここでは、BPとAlN、BPとGaNの二つの擬2元系の組成(Al:N, B:P; 0≤a, b≤1)によるバンド構造の変化を示している。図中、X, Γ, Aは、伝導帯の底の位置を示す記号である。この様な直線近似は、GaaS-AlAs系の混晶において十分正確な近似とされている。これまで間接遷移型で定常的なレーザの発振例はないといつ

てよく、発光素子を実現する場合には直接遷移型であることが重要である。そこで窒化物成分の硼化物成分に対する比を大きくとり、直接遷移型にする必要がある。第8図から、 $x+y$ の値によりバンド構造がほぼ決定され、 x と y の比率には余り依存しないことが分かる。これより、直接遷移型であるためには、超格子層、混晶層共平均組成で $0.6 \leq x+y \sim z$ の多数窒化物組成側の範囲に限定される。

また、Ⅲ族元素の構成比も考慮しなければならない。Alの濃度を増加させるとAlN成分が増加し、バンドギャップが効果的に広がるが、AlNはGaN、BPと比べると格子定数または結合長が短く、格子整合の点から好ましくないまたAlNは一般に $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗であり、素子の構成要素として問題がある。混晶の場合には、Al-Pの結合をつければ立方晶で低抵抗であるが、結合長さが2.36 Åと大きく、空气中で不安定な間接遷移型の化合物AlPの形成に繋がるので、Al濃度の増加は好ましくない。

第9図は、混晶AlGaNの結合長さの組成による変化を示した。Al:Ga=1:1組成では、バンドギャップは約4.8 eVと紫外領域に対応する程十分に広いが、結合長さの不整合はBPに対して2%に達する。以上から、Al組成yは、 $y \leq 2x$ 程度に抑えるのが妥当である。

また、超格子層の場合には、一方の層内へ電子が局在するという問題がある。電子の平均自由行程に比べて厚い層に電子が局在すると、超格子構造の特性が現れないばかりか、電気伝導度が低下し、素子の作製が困難になる。したがって積層周期は、自ずから上限がある。

以上のような好ましい組成などを考慮した実施例を次に説明する。

第10図は、その様な実施例のGaaS-N/BP超格子構造ウェハである。この超格子構造ウェハの作製には第2図のMOCVD装置を用いた。ウェハは、GaN基板51上にバッファ層としてのGnP層52を形成し、この上にBP層53とGAAI N層54を交互に積層形成している。積

層周期は50~300 Åであり、BP層53とGAAI N層54の厚さは1:1となるように設定した。原料ガスは、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMGA)、トリエチル硼素(TEB)、アンモニア(NH₃)、フォスフィン(PH₃)である。基板温度は850~1150°C程度、圧力は0.3気圧、原料ガスの総流量は1 l/minであり、成長速度が1 μm/hとなるようにガス流量を設定した。概略的な各ガス流量は、TMA: 1×10^{-6} mol/min, TMGA: 1×10^{-6} mol/min, TEB: 1×10^{-6} mol/min; PH₃: 5×10^{-4} mol/min, NH₃: 1×10^{-3} mol/minである。シラン(SiH₄)およびシクロペンタジエニルマグネシウム(CP₂Mg)を原料ガスに混合することによりドーピングも行った。

得られた超格子構造ウェハの特性を測定した。まず、準備段階で成長させたアンドープGaN層のホール測定において、キャリア濃度 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、ホール移動度 $150 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度

の n 型伝導を示し、N 原子の空孔は非常に少ないことが確認された。一方、Al N 層は 1×10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗を示した。積層周期 40 \AA の超格子において、空化物部分を Al N と混晶化していくと、電気抵抗は、組成 $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)において、 x が 0.65 以上の領域で著しく増加したし、結晶自体も不完全なものになり出した。

第 11 図はこの超格子構造の Al 組成による比抵抗 ρ の変化を示している。この図から、Al と Ga の組成比は大きくとも $2:1$ 程度に止めるべきであることが分かる。

第 12 図は更に、窒化物層の組成比を、 $\text{Ga}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{N}$ に固定して、積層周期のみを変化させた場合の比抵抗の変化を調べた結果である。積層周期が $2 \sim 3$ 原子層程度の極端に小さい場合には構造の乱れや欠陥の効果が強く、抵抗は高めであるが、一般には Ga N 層単独と同程度の大きさである。しかし、積層周期が 50 \AA 程度から抵抗が増加し出し、 100 \AA 以上では短い周期

$\text{Al}_{0.5} \text{Ga}_{0.5} \text{N} / \text{BP}$ 超格子層 6-3 と、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ の n 型 $\text{Al}_{0.5} \text{Ga}_{0.5} \text{N} / \text{BP}$ 超格子層 6-4 を順次形成する。この部分の超格子の膜厚比 r を変化させることにより、バンドギャップを変化させた。そしてこの上にコンタクト層として n 型 Ga N 層 6-5 を形成した。両面にそれぞれオーミック電極 6-6, 6-7 を形成した。

第 14 図はこうして得られた LED の輝度の平均組成による変化を示したものである。ここで平均組成は、 $x + y - z$ を満たし、窒素組成比 z をパラメータとして超格子構造を現したことになる。 z が小さく、間接遷移型の BP が大部分の領域ではほとんど発光しない。 z を増加させていくと、 $z = 0.5$ 付近からバンド構造が直接遷移型に遷移していくので、急激に輝度が上昇する。 z 増加に伴ってバンドギャップも広がるので、発光波長も短くなっていく。輝度の増加は、 $z = 0.7$ 近傍で極大に達し、その後再び輝度は急激に低下する。この輝度の低下は、結晶の一部が WZ 構造に

の場合の 3 倍以上にも達する。これは、電子が一方の層に局在する結果と考えられる。

本発明の方法では、Al Ga N と BP の膜厚の比 ($r = D_{\text{Al,GaN}} / D_{\text{BP}}$) あるいは $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ の組成 w を変化させれば、格子定数を一定に保ちながら、バンドギャップを変化させることができるという特徴がある。したがって、要求される特性の半導体層を、第 2 図の成長装置を用いてその組成、積層構造を理論にしたがって予測して成長させることによって得ることができると言えられる。しかし、任意の組成、積層構造で目的とする広バンドギャップ半導体層が得られる訳ではないことが多層ウェハの作製から判明した。

第 13 図は、上述の超格子構造半導体を利用して試作したシングルヘテロ接合型 LED の断面構造である。Zn ドープ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の p 型 Ga P 基板 6-1 にまず、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の p 型 BP 層 6-2 をバッファ層として形成する。この上に厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の p 型

n 型 Al_{0.5}Ga_{0.5}N / BP 超格子層 6-3 と、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ の n 型 Al_{0.5}Ga_{0.5}N / BP 超格子層 6-4 を順次形成する。この部分の超格子の膜厚比 r を変化させることにより、バンドギャップを変化させた。そしてこの上にコンタクト層として n 型 Ga N 層 6-5 を形成した。両面にそれぞれオーミック電極 6-6, 6-7 を形成した。

第 15 図は同様の超格子構造を採用したダブルヘテロ接合 (D-H) 型レーザの断面図である。Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の n 型 Ga P 基板 7-1 上に、Si ドープ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の p 型 BP バッファ層 7-2 を $2 \mu\text{m}$ 形成する。この上に第 1 のクラッド層として n 型 Al_{0.5}Ga_{0.5}N / BP 超格子層 (Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $1 \mu\text{m}$) 7-3、活性層としてアンドープの Al_{0.5}Ga_{0.5}N / BP 超格子層 (キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $0.1 \mu\text{m}$) 7-4、さらに第 2 のクラッド層として p 型 Al_{0.5}Ga_{0.5}N / BP 超格子層 (Mg ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $1 \mu\text{m}$) 7-5 を順次形

成する。次に電流狭窄層として、ストライプ状に開口を有するn型BP層(Siドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)76を形成し、コンタクト層としてp型BP層(Mgドープ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)77を形成した。両面にオーミック電極78、79を形成して完成する。

第16図は、このDHレーザについて、先のLEDと同様に超格子半導体の組成zを変化させて、しきい値電流密度の変化を測定した結果である。ただし先のLEDの場合と同様、 $x + y = z$ の関係は満たしている。空素組成比が $z = 0.45$ では約 $100\text{kA}/\text{cm}^2$ であり、 $z = 0.75$ 付近で極小値 $50\text{kA}/\text{cm}^2$ を示し、 $z = 0.85$ 以上で急激に値が上昇して発振不能になる。やはり窒化物だけでは満足なpn接合が出来ず、発光素子の作製が不可能であることが確認された。

以上のLEDおよびDHレーザの実施例においては、発光層に超格子半導体を用い、そのバンド

ギャップを変化させるためにAlとGaの組成比と超格子層の積層周期を固定して膜厚比rを変化させたが、AlとGaの組成比を変化させる方がバンドギャップを容易に変化させ得る。ただしこの場合、安易にAl濃度を増加させると高抵抗のn型層しか得られないという問題が出てくる。この方法でバンドギャップを変化させる場合は、窒化物成分の比率をある程度小さくすることが必要になる。

また上述のLEDおよびDHレーザの実施例において、超格子層半導体の部分を、ZB型のGa、Al、B_{1-x-y}N_{x+y}($0 \leq x, y, x+y \sim z$)なる組成を有する混晶半導体に置換することができる。例えば第2図のMOCVD装置でこの様な混晶を得るには、結晶成長中の基板の移動を止め、代りに所定の成分に混合した反応ガスを一つの反応管をとおして導入すればよい。ただしこの場合、原料ガスの相互反応を防止するために、反応ガスは反応管直前で混合することが重要である。

実際にこの様な混晶を作製した結果、 $x + y - z \leq 0.75$ の範囲ではX線回折により結晶全体がZB型をもってエピタキシャル成長していることが確認された。また透過型電子顕微鏡による観察では、整然とした格子面が観察され、クラスター化した領域は特に観察されなかった。Gaを入れず、AlとBの組成を1:1にした試料では、結晶の電気抵抗率は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高めで、ホール測定ではn型でキャリア濃度が $10^{16}/\text{cm}^3$ 程度である。これは一般に言われるよう、Al-N層のN原子空孔が原因と推定される。移動度は、 $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 程度と低かった。 $z = x + y$ という条件から5%以上はずれた混晶を作ると、X線回折におけるプラックピークの半値幅が 0.2° 度以上に増大し、ピーク強度の低下が著しいことが確認された。

第17図は、 $x = 0.2$, $y = 0.3$, $z = 0.5 \pm 0$ としたときの半値幅の組成偏差 δ に対する変化を示している。偏差 δ が大きい場合には基板上に均一な混晶層がエピタキシャル成長

しているとはいいがたい。混晶の成長は、組成比範囲の自由度が大きい反面、微小領域でも組成が均一な単結晶が得られない場合が多くなる。

ところで本発明による新しい化合物半導体材料により発光素子を作る場合、発光波長に対して透明でかつ格子整合がとれる基板の選択が困難であり、このため基板吸収によって光取出し効率が低いものとなるという問題がある。また格子不整合に起因して発光層に応力がかかる。この点を解決した実施例を以下に説明する。以下の実施例では、先に説明した実施例と同様にして基板上に超格子構造または混晶からなる広バンドギャップの半導体層を形成した後に、基板やバッファ層を除去して光取出し効率の向上を図る。

第18図はその様な実施例のダブルヘテロ接合構造のLEDである。このLEDは、p型AlGaN/BP超格子層81、アンドープのAlGaN/BP超格子層82およびn型AlGaN/BP超格子層83からなるダブルヘテロ構造と、この上に形成された厚いWZ構造の

n型AlGaNコンタクト層84により構成される。n側、p側にそれぞれオーミック電極85、86が形成される。

このLEDは、第2図のMOCVD装置を用いて製造される。具体的な製造工程を次に説明する。原料ガスは、TMA、TMG、TEB、NH₃、PH₃である。基板温度は850°C～1150°C、圧力は0.3気圧、原料ガスの総流量は1ml/minであり、成長速度が1μm/hとなるようガス流量を設定した。概略的な各原料ガスの流量は、TMA: 1×10⁻⁶mol/min、TMG: 1×10⁻⁶mol/min、TEB: 1×10⁻⁶mol/min、PH₃: 5×10⁻⁴mol/min、NH₃: 1×10⁻³mol/minである。ドーパントには、n型にSi、p型にMgを用いた。Siはシラン(SiH₄)を、Mgはシクロベンタジエニルマグネシウム(CP₂Mg)をそれぞれ原料ガスに混入することによりドープした。

まず、Znドープのp型GaP基板に、0.1μmのp型BPバッファ層を形成する。次にこの

バッファ層上に、p型AlGaN/BP超格子層81(キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ2μm、バンドギャップ3.0eV)、アンドープのAlGaN/BP超格子層82(厚さ0.5μm、バンドギャップ2.7eV)、n型AlGaN/BP超格子層83(キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ2μm、バンドギャップ3.0eV)を順次成長させる。このDH構造の積層部分は、バンドギャップ3.0eVの部分が、Al_{0.9}Ga_{0.1}N(13Å)/BP(7Å)、アンドープでバンドギャップ2.7eVの部分がAl_{0.9}Ga_{0.1}N(10Å)/BP(10Å)であり、20Åの積層周期としている。そしてこのDH構造の上に、Siドープのn型AlGaNからなるコンタクト層84(キャリア濃度5×10¹⁷/cm³、バンドギャップ3.4eV)を30μm成長させる。このコンタクト層84は、n型AlGaN/BP層83との界面付近はZB型であるが、厚く成長させることにより大部分がWZ型となる。これは、発光波長に対して透明な

ばかりでなく、成長速度が速く、コンタクト層のような厚い層を成長させると同時に成長している。

こうして各半導体層を成長させた後、GaP基板側を研磨し、2%臭素メチルアルコール溶液によりエッティングして基板およびBPバッファ層を完全に除去する。そして最後にIn電極85、86を両面に形成して第18図のLEDが完成する。

この実施例によれば、薄いコンタクト層を残して基板およびバッファ層を除去することによって、光吸収による損失が回避され、基板を除かない場合に比べて倍近い輝度である20mcdの青色発光が確認された。また基板除去によって発光層部分に無用な応力がかからなくなり、信頼性が向上する。

発光層部分にAlGaN/BPの超格子構造ではなく、これと同等の組成を持つ混晶層を用いた場合にも同様の効果が得られる。また発光層もDH構造に限らず、ホモ接合の場合、シングルヘテロ接合の場合にも同様に基板除去による効果が

期待できる。

第19図は、電極付近にのみコンタクト層を残すようにした他の実施例のシングルヘテロ接合型LEDである。原料や製法は基本的に第18図の実施例と同様である。まず、Znドープのp型GaP基板にバッファ層兼コンタクト層としてp型BP層(キャリア濃度2×10¹⁷/cm³、厚さ5μm)91を成長させる。次いで発光層部分であるp型AlGaN/BP超格子層(キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ3μm、13Å/7Åの積層)92、n型AlGaN/BP超格子層(キャリア濃度2×10¹⁷/cm³、厚さ3μm、10Å/10Åの積層)93を順次成長させ、更にこの上に、コンタクト層としてn型BP層94を5μm成長させる。ここでも超格子層の組成は、Al_{0.9}Ga_{0.1}N/BPとし、積層周期は20Åに統一した。

結晶成長後、GaP基板は先の実施例と同様にしてエッティング除去する。そして両面にIn電極95、96を形成し、この電極をエッティングマス

クとして用いて両面のBP層91, 94をエッチングして第19図の構造を得る。

この実施例によても基板および不要なコンタクト層をエッチング除去することにより、高輝度の寿命の長い青色LEDが得られた。この実施例においても、超格子層に代わってこれと等価な液晶膜を用いることができる。

第20図は、光吸収が問題にならない程度に薄いバッファ層やコンタクト層を有する他の実施例のLEDである。Znドープのp型GaP基板に、厚さ0.1μm, キャリア濃度 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のp型BPバッファ層101を形成する。次にこのバッファ層上に、p型AlGaN/BP超格子層102(キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚さ2μm, バンドギャップ3.0eV)、アンドープのAlGaN/BP超格子層103(厚さ0.5μm, バンドギャップ2.7eV)、n型AlGaN/BP超格子層104(キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚さ2μm, バンドギャップ3.0eV)を順次成長させる。このDH構造の

部分の構造は第18図の実施例と同様である。このDH構造の上にコンタクト層として、Siドープのn型BP層(キャリア濃度 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)105を0.1μm成長させる。各半導体層成長の後、機械研磨の後、2%臭素メチルアルコール溶液によるエッチングによってGaP基板を除去し、In電極106, 107を形成する。

この実施例のようにコンタクト層を残しても、それがごく薄いものであれば、光吸収は少なく、高輝度の特性が得られる。

前述のように本発明に係る化合物半導体材料には、これに対して格子整合がとれる良質の基板がない点が一つの問題である。上記各実施例で説明したようにGaP基板を用いた場合、15%程度の格子不整合があり、これによって欠陥が生じたり、また発光層に大きい応力がかかるので、信頼性の点で不安がある。この点を解決した信頼性の高い発光素子の実施例を以下に説明する。以下の実施例では、発光層に用いるのと同様の構成の多層構造バッファ層を発光層の下地として成長させ

る。

第21図はその様な実施例の半導体レーザである。n型GaP基板111上にまず、n型GaP層112がバッファ層として形成され、この上に平均組成の異なるn型GaAlN/BP超格子層とn型GaAlN/BP超格子層を交互に積層した多層構造バッファ層113が形成されている。このバッファ層113上に、第1のクラッド層であるn型GaAlN/BP超格子層114、活性層であるアンドープのGaAlN/BP超格子層115および第2のクラッド層であるp型GaAlN/BP超格子層116が順次形成されている。こうして形成されたダブルヘテロ構造の上に、中央部にストライプ状の開口を有する電流狭窄層としてのn型BP層117が形成され、さらにこの上にコンタクト層としてp型BP層118が形成されている。p型BP層118上にはp側の金属電極119が形成され、基板にはn側の金属電極110が形成されている。

この半導体レーザは、第2図のマルチチャンバ

方式のMOCVD装置を用い、原料ガス、ガス流量、ドーピングなどは基本的に先に説明した実施例と同様の条件に設定して製造される。GaAlN/BP超格子層の代表的な積層周期は50Åであり、窒化物と硼化物の厚さの比は1:1である。この比が1より小さくなるとバンド構造が直接遷移型から間接遷移型に変化して発光効率が低下する。また積層周期が50Åを超えると、電子、正孔の局在が生じて導電率が低下する。

具体的な構成を説明すると、GaP基板111にはSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のものを用い、GaPバッファ層112はSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ1μmとし、多層構造バッファ層113は、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP層とn型Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP層を500Å周期で1μm(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)成長させた。n型の第1のクラッド層114は、Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ1μm)

とし、アンドープ活性層115は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{BP}$ 超格子層（厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）とし、p型の第2のクラッド層116は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{BP}$ 超格子層（Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ ）とした。p型クラッド層116上には、シランガスの熱分解と写真感光剤により幅 $5 \mu\text{m}$ のストライプ状に SiO_2 膜を形成し、n型BP層からなる電流阻止層117（Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$ ）を選択成長させる。次いで SiO_2 膜を除去してコンタクト層としてp型BP層118（Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ ）を成長させる。そしてp側にAu/Zn電極119、n側にAu/Ge電極110をそれぞれ形成する。

こうして得られたウェハをへき開して、共振器長 $300 \mu\text{m}$ のレーザを得た。液体窒素温度でパルス幅 $1.00 \mu\text{sec}$ のパルス動作において、緑色光レーザ発振が確認された。しきい値電流密度は、約 5.0 kA/cm^2 を示した。室温ではレーザ発振

は認められなかったが、LEDモードの動作においては、100時間以上の安定した発光が確認できた。この安定動作は、活性層への応力の軽減によるものと思われる。

第22図は、第21図の実施例を変形した実施例の半導体レーザである。第21図の実施例では、p型クラッド層116上に選択成長によりn型BP電流阻止層117を形成したが、この実施例ではp型クラッド層116の表面を予め選択エッチングしてストライプ状の凸部を形成しておき、この凸部の周囲にn型BP電流阻止層117を形成している。

第23図はさらに第22図の実施例を変形した実施例の半導体レーザである。先の実施例ではn型クラッド層114、活性層115およびp型クラッド層116に GaAlN/BP 超格子層を用いたのに対し、この実施例では、上記超格子層と同等の組成を有する GaAlBNP 混晶層からなるn型クラッド層114'、活性層115'、p型クラッド層116'を構成している。

整合を良好にすることも可能である。

次に、本発明による化合物半導体層を用いた発光層部分と基板の格子不整合の問題を基板材料により解決した実施例を説明する。MOCVD法によりバンドギャップの広い硼素や窒素を含む化合物半導体層を成長させる際、高い基板温度での成長が望ましいが、これまでの実施例で説明した GaP 基板は融点が 1467°C であり、基板損傷を避けるために余り高温成長ができない。これに対し以下の実施例では、融点が 2830°C と高く、格子定数が GaP より小さい SiC 基板を用いることにより高温成長を可能とし、基板と発光層部分の格子整合性を高める。

第24図は、そのような実施例のDH構造半導体レーザである。n型 SiC 基板121上にまずn型BP層122がバッファ層として形成され、この上にn型 GaAlN/BP 超格子層からなる第1のクラッド層123、アンドープ GaAlN/BP 超格子層からなる活性層124及びp型 GaAlN/BP 超格子層からなる第2のクラッド層125が形成される。

ド層125が順次形成されてD·H構造が構成されている。第2のクラッド層125上には、中央のストライプ状部分を除いてn型BP層からなる電流阻止層126が形成され、さらにこの上にp型BP層からなるコンタクト層127が形成されている。素子の両面にはオーミック電極128、129が形成されている。

この半導体レーザは、先の各実施例と同様に、第2図のMOCVD装置を用いて各半導体層の成長が行われる。その際の原料ガス、ガス流量、ドーピングなどの成長条件は先に説明した実施例と同様である。基板温度はGaP基板を用いた場合に比べて高い温度例えば1200~1400℃に設定する。

具体的な構成を説明すると、SiC基板121にはAlドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のものを用い、BPバッファ層122はSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚み $1 \mu\text{m}$ とし、第1のクラッド層123はn型Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層(Siドープ、キャ

リア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)、活性層124はアンドープGa_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層($0.1 \mu\text{m}$)、第2のクラッド層125はp型Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層(Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)とした。第2のクラッド層125上にはSiO₂膜マスクをストライプ状に形成してn型BP層(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)を選択成長させて電流阻止層126を形成し、さらにマスクを除去してp型BP層(Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)からなるコンタクト層127を形成している。p側の電極128はAu/Zn膜、n側の電極129はAu/Ge膜を用いて構成した。

得られたウェハをへき開して共振器長300μmのレーザ素子を作成した結果、液体窒素温度でパルス幅10.0 μsecのパルス動作で緑色光レーザ発振が確認された。しきい値電流は約50kA/cm²であった。室温でのレーザ発振は確認できなかったが、LEDモードの動作で

100時間の安定動作が確認された。

第25図は、第24図の発光層部分を変形した実施例の構成である。第241図の実施例では、p型クラッド層125上に選択成長によりn型BP電流狭窄層126を形成したが、この実施例ではp型クラッド層125の表面を予め選択エッチングしてストライプ状の凸部を形成しておき、この凸部の周囲にn型BP電流阻止層126を形成している。

第26図はさらに第24図の実施例を変形した実施例の半導体レーザである。先の実施例ではn型クラッド層123、活性層124およびp型クラッド層125にGaAlN/BP超格子層を用いたのに対し、この実施例では、上記超格子層と同等の構成を有するGaAlBNP混晶層からなるn型クラッド層123'、活性層124'、p型クラッド層125'を構成している。

これらの実施例によつても、安定な発光動作が可能である。またGaAlnもしくはGaAlBNPにInを添加してBP層と

GaN層の格子整合を良好にすることも有効である。以上の実施例において、SiC基板に代わってSi基板を用いることも、高温成長を可能にするため有効である。SiC基板、Si基板の採用は、LEDの作製においても有効である。

本発明の化合物半導体材料は、BPの低イオン性とZB構造、およびGaAlNの広いバンドギャップの特性を併せ持つものであるが、GaAlN層部分にアクセプタ不純物が入るとNが抜けるという自己補償効果があり、高濃度のp型ドーピングが難しい。この点を解決するために、GaAlN/BP超格子層を形成する際に、p型に関しては低イオン性のBP層にのみ選択的に不純物をドープすることが有効であることが判明した。GaAlN/BP超格子層全体にp型不純物をドープすると、GaAlN層での自己補償効果の他、欠陥が多く発生して結晶全体として高いキャリア濃度が得られないのに対し、BP層にのみ選択的にp型不純物をドープすると、自己補償効果の影響を受けず、また欠陥の発生もないため、

結果的にドープした不純物の多くがキャリアとして有効に活性化されるものと思われる。

第27図(a) (b)は、その様なドーピング法を示す概念図である。(a)はp型ドーピングの場合であり、(b)はn型ドーピングの場合である。いずれも、BP層とGaAlN層が交互に所定周期で積層された多層構造を基本とするが、(a)ではBP層にのみMgがドープされ、(b)ではGaAlN層にのみSiがドープされている。

この様な超格子半導体層の成長と選択的な不純物ドープは、第2図のMOCVD装置により可能である。すでに説明した実施例における超格子層形成と同様の条件でGaAlN/BP超格子層を形成し、n型に関してはGaAlN層にSiを、p型に関してはBP層にMgをそれぞれドーピングした。n型の場合はGaAlN層とBP層に同時にSiをドープしてもよいが、BPは有効質量が非常に大きくな型ドーピングには適さない。この選択ドーピングにより、p型、n型共に $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ オーダーのキャリア濃度の超格子構造半導

体膜が得られることが確認された。

なおp型ドーピングの際にGaAlN層に僅かのMgが混入すること、n型トーピングの際にBP層に僅かのSiが混入することは差支えない。

以上の多層膜への選択ドーピングを具体的な素子製造に適用した実施例を次に説明する。

第28図は、その様な実施例の半導体レーザである。n型GaP基板131上にまずn型GaPバッファ層132、n型BPバッファ層133が順次形成され、この上にn型GaAlN/BP超格子層からなる第1のクラッド層134、アンドープGaAlN/BP超格子層からなる活性層135及びp型GaAlN/BP超格子層からなる第2のクラッド層136が順次形成されてDH構造が構成されている。第2のクラッド層136上には、中央のストライプ状部分を除いてn型BP層からなる電流阻止層137が形成され、さらにこの上にp型BP層からなるコンタクト層138が形成されている。素子の両面にはオーム電極139、130が形成されている。

この半導体レーザは、先の各実施例と同様に、第2図のMOCVD装置を用いて各半導体層の成長が行われる。その際の原料ガス、ガス流量、ドーピメントなどの成長条件は先に説明した実施例と同様である。但し、p型のGaAlN/BP超格子層のドーピングについては、BP層成長時にのみMgをドープし、n型のGaAlN/BP超格子層のドーピングについてはGaAlN層の成長時のみSiをドープした。

具体的な素子構成を説明する。GaP基板131にはSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ のものを用い、n型GaPバッファ層132はSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ とし、n型BPバッファ層133は同様にSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、厚み $1 \mu\text{m}$ とし、第1のクラッド層134はn型Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)、活性層135はアンドープGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層(O.1

μm)、第2のクラッド層136はp型Ga_{0.4}Al_{0.6}N/BP超格子層(Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)とした。第2のクラッド層136上にはSiO₂膜マスクをストライプ状に形成してn型BP層(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)を選択成長させて電流阻止層137を形成し、さらにマスクを除去してp型BP層(Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)からなるコンタクト層138を形成している。p側の電極139はAu/Zn膜、n側の電極130はAu/Ge膜を用いて構成した。

得られたウェハをへき開して共振器長 $300 \mu\text{m}$ のレーザ素子を作成した結果、液体窒素温度でパルス幅 $100 \mu\text{sec}$ のパルス動作で緑色光レーザ発振が確認された。しきい値電流は約 50kA/cm^2 であった。室温でのレーザ発振は確認できなかったが、LEDモードの動作で 100 時間の安定動作が確認された。

第29図は、第28図の実施例を変形した実施

例の半導体レーザであり、第2クラッド層136を形成した後、その中央部にストライプ状の凸部が形成されるように選択エッチングして、凸部周囲にn型BP層からなる電流阻止層137を形成している。これにより第28図の実施例と同様の効果が得られる他、第2クラッド層136の凸型部分が電流阻止層137との間の屈折率差によって光導波路となり、電流狭窄と光閉じ込めが自己整合的に実現できる。

第30図は、超格子層への不純物の選択ドープをLEDに適用した実施例である。p型GaP基板141上にp型GaPバッファ層142、p型BPバッファ層143が順次形成され、この上にp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層144、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層145からなるpn接合が形成され、さらにこの上にn型GaNコンタクト層146が形成されている。素子ウェハの両面にオーミック電極147、148が形成されている。

このLEDも、第2図のMOCVD装置を用い

てほぼ上記実施例と同様の条件で形成される。

具体的な素子構成を説明する。GaP基板141はZnドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。p型GaPバッファ層142およびp型BPバッファ層143は共に、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ3μmであり、p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層144は、13Å/7Åの積層構造(バンドギャップ3.0eV)でキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ3μm、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層145は10Å/10Åの積層(バンドギャップ2.7eV)でキャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ3μmである。n型GaNコンタクト層146は大部分がWZ型であり、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ5μmである。p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層144の形成に際しては、BP層の成長時にのみMgドープを行い、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層145の形成に際してはGaAlN層成長時のSiドープを行った。

第31図は、この様にして得られたLEDチップ151を、レンズを兼ねる樹脂ケース152に埋込み形成した状態を示している。素子の一方の端子は内部リード153を介して外部リード154の一方に接続される。

この様な樹脂封止型として、10mcd程度の青色発光が確認された。

第32図はさらに、超格子層への選択ドープをDH構造を持つLEDに適用した実施例である。p型GaP基板161上にp型GaPバッファ層162、p型BPバッファ層163が順次形成され、この上にp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層164、アンドープのGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層165、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層166が順次積層形成され、さらにこの上にn型GaNコンタクト層167が形成されている。素子ウェハの両面にオーミック電極168、169が形成されている。

このLEDも、第2図のMOCVD装置を用いてほぼ上記実施例と同様の条件で形成される。

具体的な素子構成を説明する。GaP基板161はZnドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。p型GaPバッファ層162およびp型BPバッファ層163は共に、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ3μmであり、p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層164は、13Å/7Åの積層構造でキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ2μm、アンドープGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層165は、10Å/10Åの積層構造でキャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ0.5μm、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層166は13Å/7Åの積層構造でキャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ2μmである。n型GaNコンタクト層167は大部分がWZ型であり、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ5μmである。p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層164の形成に際しては、BP層の成長時にのみMgドープを行い、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層166の形成に際してはGaAlN層成長時のSiドープ

を行った。

この様なDH構造LEDを第31図に示すように樹脂封止して、より高輝度の青色発光が認められた。

[発明の効果]

以上のべたように本発明によれば、BPとGa_xAl_{1-x}Nとのヘテロ接合または混晶の形で、広バンドギャップでpn制御が可能な結晶性の優れた化合物半導体材料が得られ、これを用いて従来にない短波長の発光ダイオードやレーザを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の化合物半導体ウェハを示す図、

第2図はそのウェハを製造するためのMOCVD装置を示す図、

第3図は他の実施例の化合物半導体ウェハを示す図、

第4図はそのウェハを製造するためのMOCVD装置を示す図、

第16図はそのレーザにおける超格子層の空素成分比としきい値電流の関係を示す図、

第17図は本発明によるGa_xAl_{1-x}B_yAl_{1-y}N_zP_{1-z}混晶層の組成偏差とX線回折におけるブリッジピークの半値幅の関係を示す図、

第18図～第20図は光取出し効率の向上を図った実施例のLEDを示す図、

第21図～第23図は多層構造バッファ層を介在させた実施例のレーザを示す図、

第24図～第26図はSiC基板を用いた実施例のレーザを示す図、

第27図(a) (b)は本発明による超格子層への選択ドーピングを説明するための図、

第28図および第29図は上記選択ドーピングを適用した実施例のレーザを示す図、

第30図および第31図は同じく選択ドーピングを適用した実施例のシングルヘテロ接合型LEDを示す図、

第32図は同じく選択ドーピングを適用した実施例のダブルヘテロ接合型LEDを示す図である。

第5図は本発明をLEDに適用した実施例を示す図、

第6図はDHレーザに適用した実施例を示す図、
第7図(a) (b)は立方晶半導体のバンド構造を示す図、

第8図は本発明に係る化合物半導体材料の組成とバンドギャップの関係を示す図、

第9図は同じく組成と結合長さの関係を示す図、
第10図は、GaAlN/BP多層膜ウェハの例を示す図、

第11図はそのウェハの組成と抵抗率の関係を示す図、

第12図は同じく積層周期と抵抗率の関係を示す図、

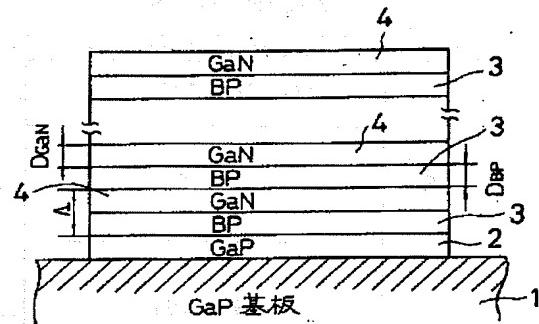
第13図はGaAlN/BP超格子層を用いたシングルヘテロ型LEDの実施例を示す図、

第14図はそのLEDの空素成分比と輝度の関係を示す図、

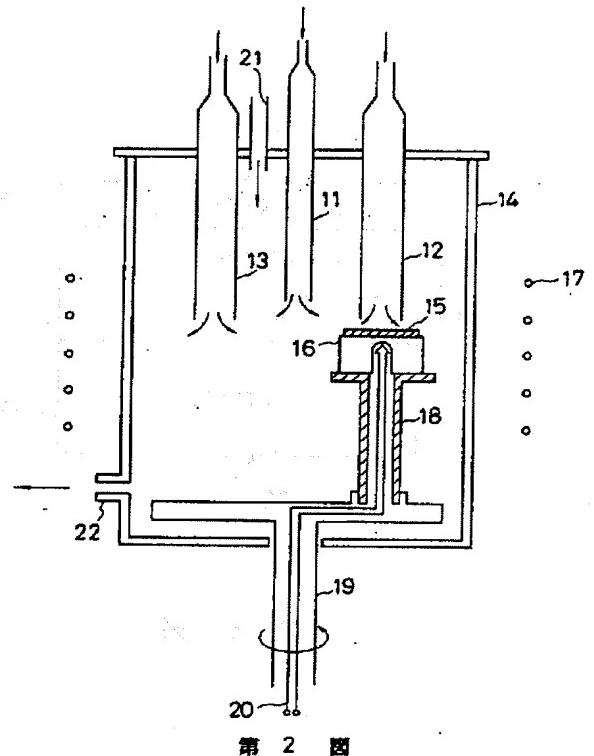
第15図はGaAlN/BP超格子層を用いたダブルヘテロ接合型レーザの実施例を示す図、

1…GaP基板、2…GaP層、3…BP層、
4…GaN層、5…Ga_xAl_{1-x}B_yAl_{1-y}N_zP_{1-z}層、11～13…反応管、14…チャンバー、
15…基板、16…サセプタ、17…高周波コイル、18…ホルダ、19…駆動軸、20…熱電対、
23…チャンバー、24…ガス導入口、25…排気口、26…サセプタ、27…基板、28…高周波コイル、29…熱電対、31…GaP基板、32…BP層、33…n型GaAlN/BP超格子層、
34…p型GaAlN超格子層、35、36…In電極、41…GaP基板、42…BP層、
43…n型GaAlN/BP超格子層、44…アンドープGaAlN/BP超格子層、45…p型
GaAlN超格子層、46、47…In電極。

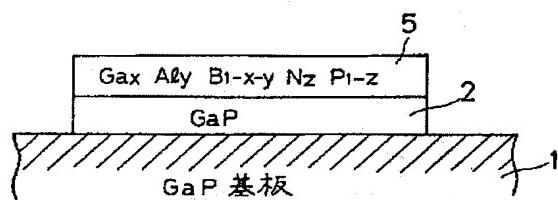
出願人代理人弁理士鈴江武彦



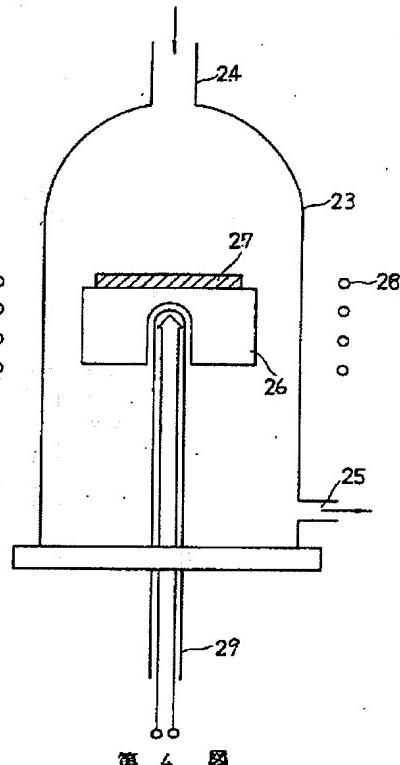
第 1 図



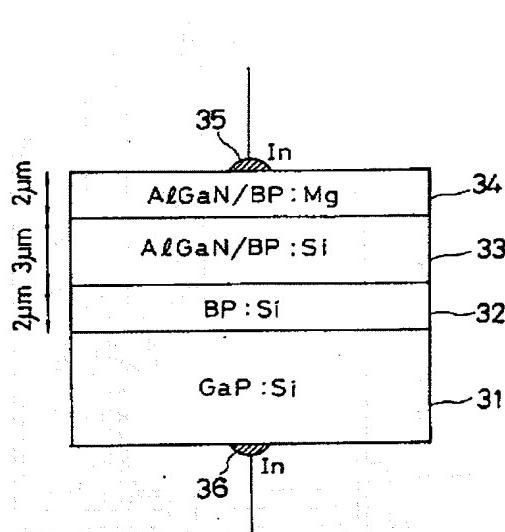
第 2 図



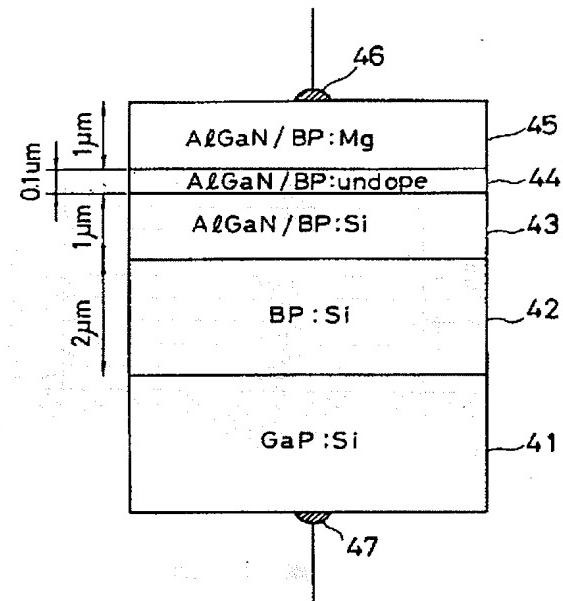
第 3 図



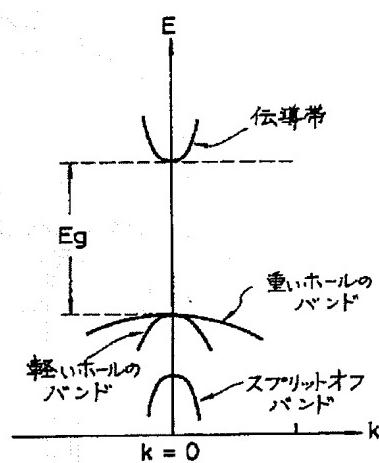
第 4 図



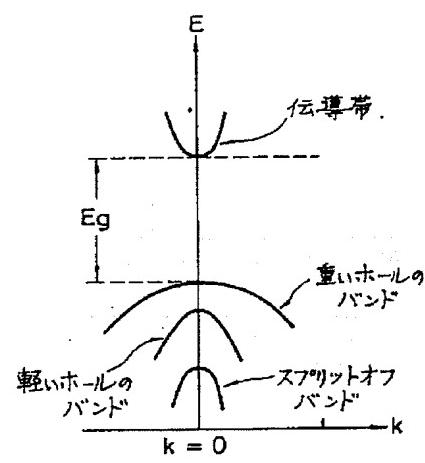
第 5 図



第 6 図

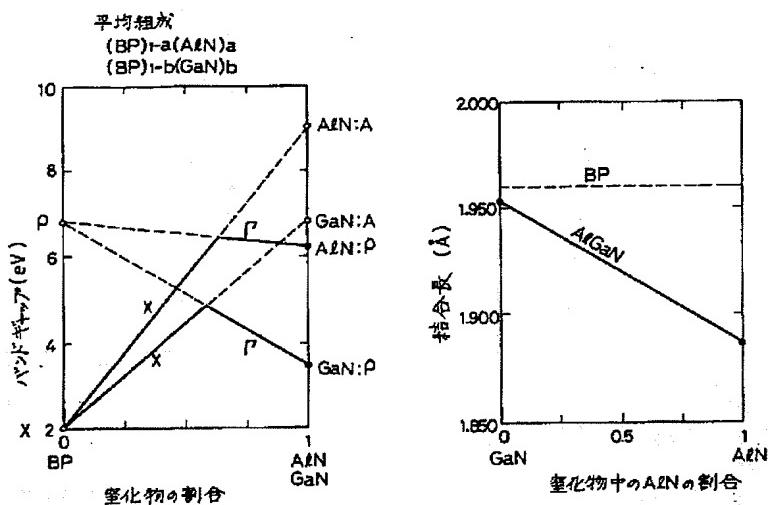


(a) Zinc Blende 型構造

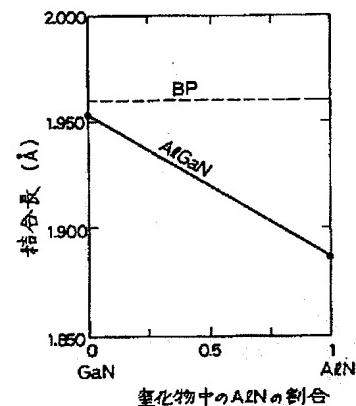


(b) Wurzite 型構造

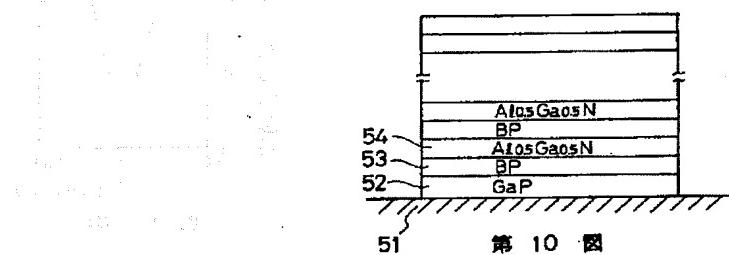
第 7 図



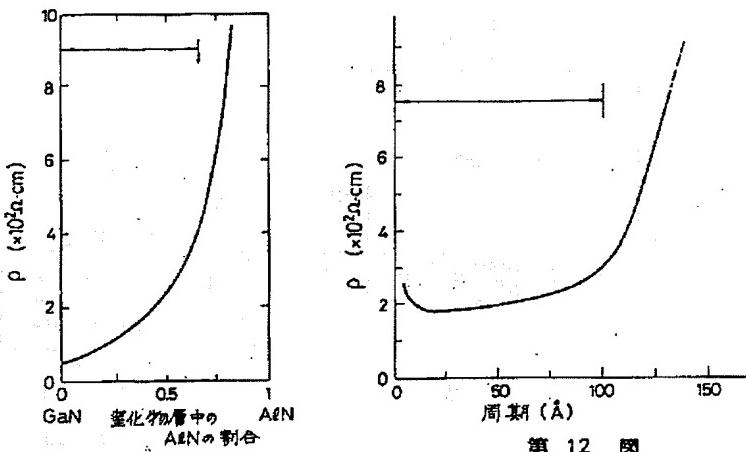
第8図



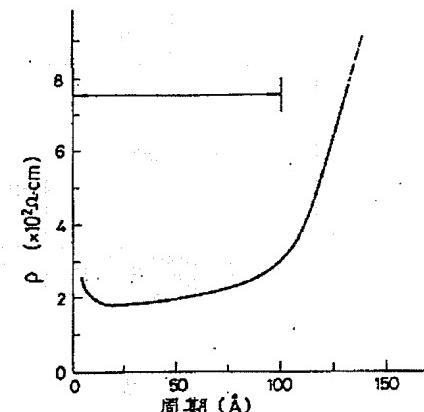
第9図



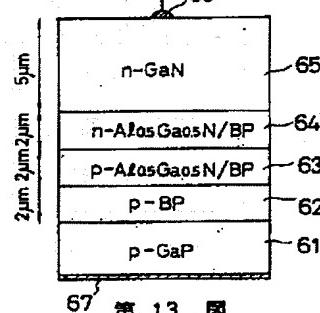
第10図



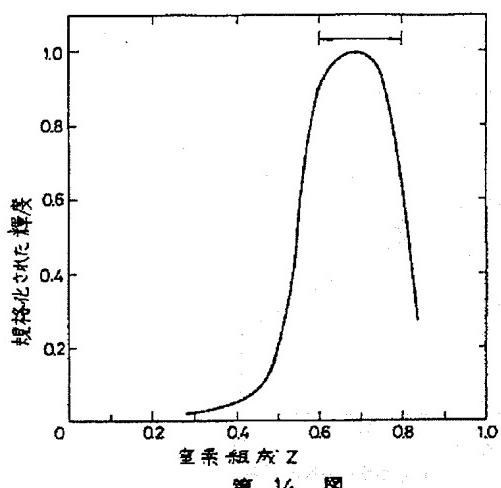
第11図



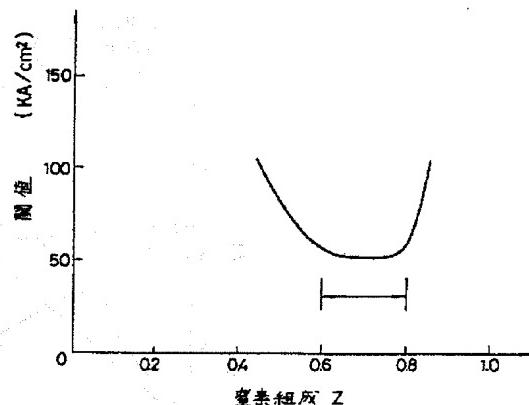
第12図



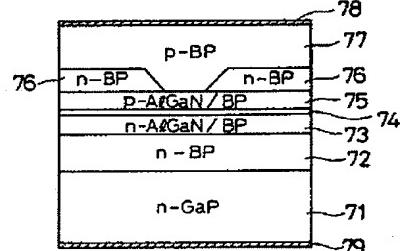
第13図



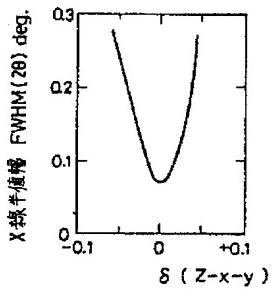
第 14 図



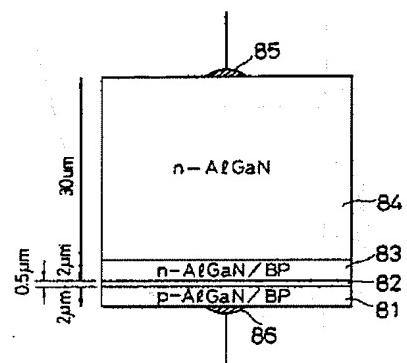
第 16 図



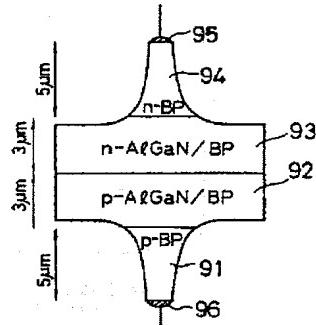
第 15 図



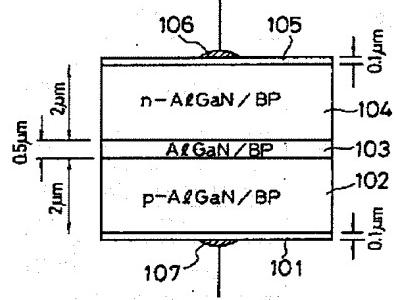
第 17 図



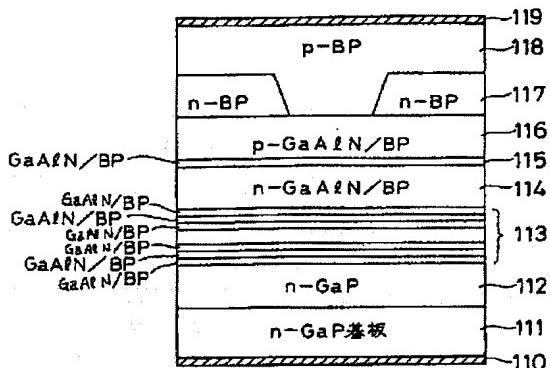
第 18 図



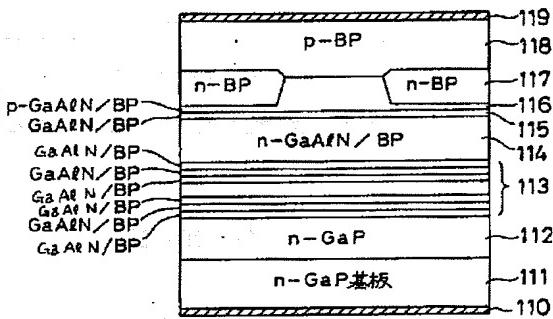
第 19 図



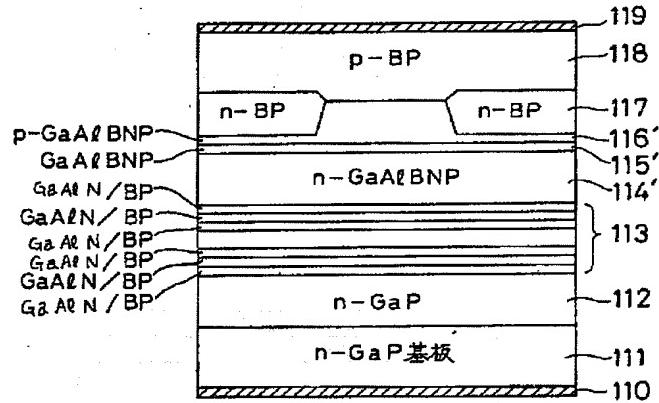
第 20 図



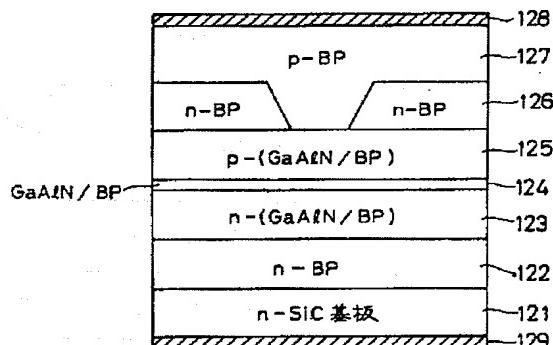
第 21 図



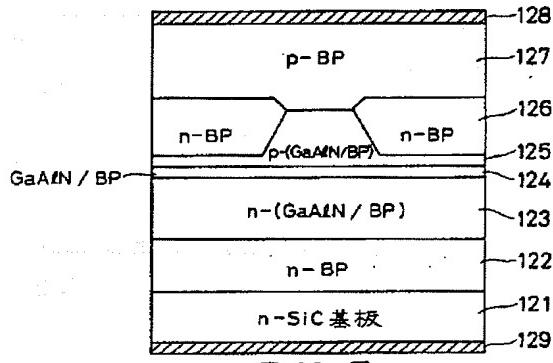
第 22 図



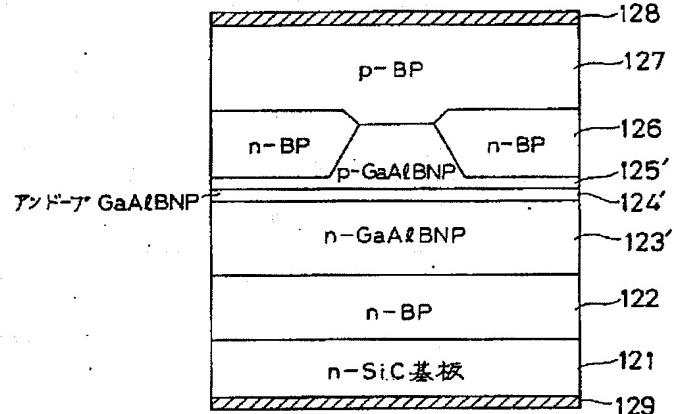
第 23 図



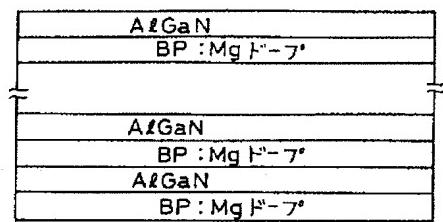
第 24 図



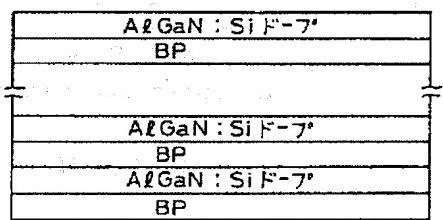
第 25 図



第 26 図

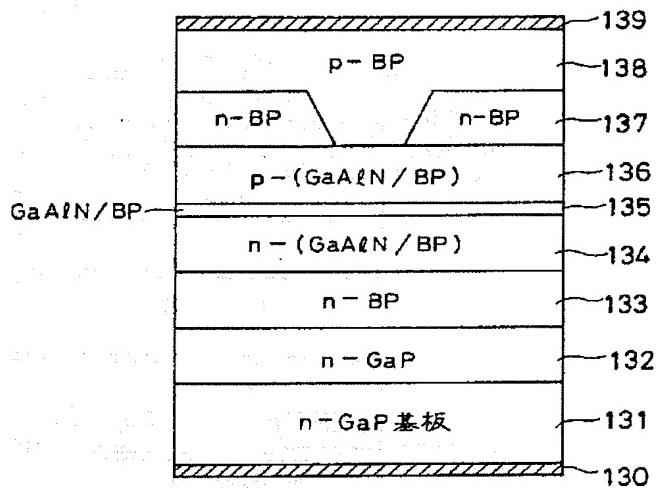


(a) p型

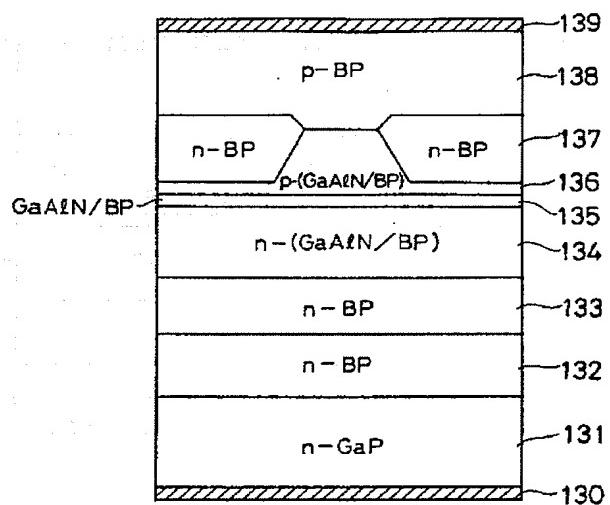


(b) n型

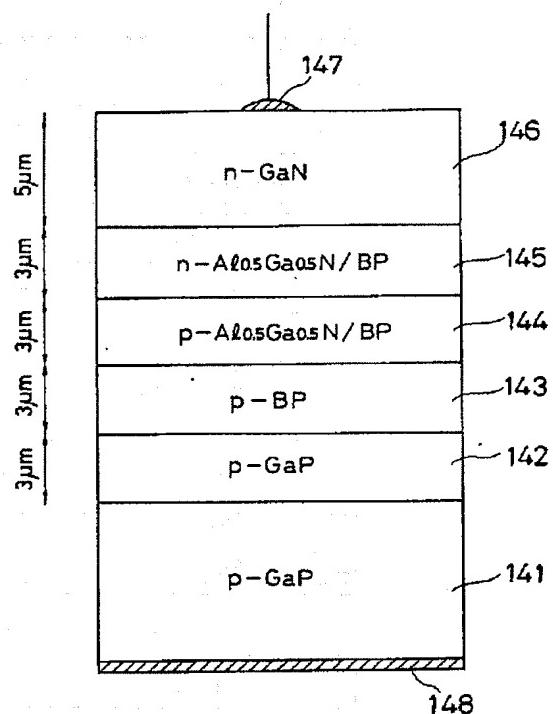
第 27 図



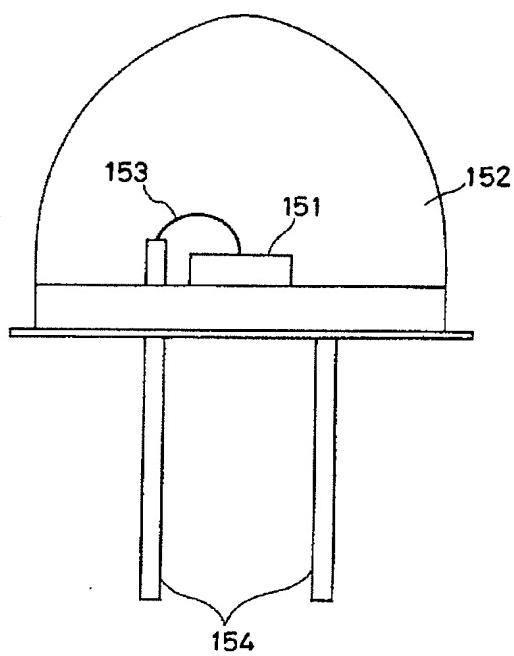
第 28 図



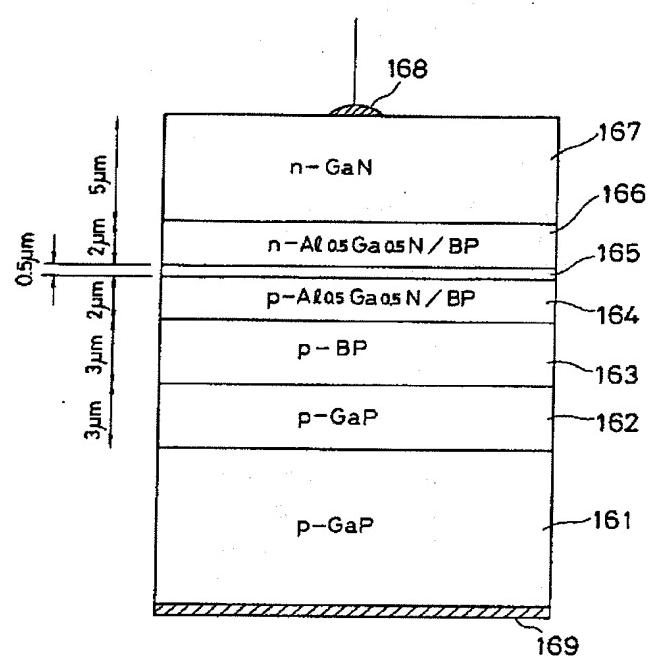
第 29 図



第 30 図



第 31 図



第 32 図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)3月28日

【公開番号】特開平2-275682

【公開日】平成2年(1990)11月9日

【年通号数】公開特許公報2-2757

【出願番号】特願平1-110501

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

21/20

21/205

H01S 3/18

【F I】

H01L 33/00 A 7630-2K

21/20 9275-4M

21/205 8617-4M

H01S 3/18 7630-2K

手 続 極 正 書

平成8年4月30日

特許庁長官 清川佑二 殿

1. 事件の表示

特願平1-110501号

2. 発明の名称

化合物半導体材料とこれを用いた半導体素子およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(307) 株式会社東芝

4. 代理人

東京都千代田区霞が関3丁目7番2号

特許庁内外国特許事務所内

〒100 電話 03(3502)3181 (大代表)

(5847) 弁理士 鈴江武彦

5. 自発補正

6. 補正により増加する請求項の数 4

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の記載を、別紙の通りに訂正する。

(2) 明細書の第8頁9行目に「ZB構造の」とあるのを、削除する。

(3) 明細書の第9頁12行目に「ZB型の」とあるのを、「より望ましくはZB型の」と訂正する。

(4) 明細書の第10頁2行目～11行目を、下記の通りに訂正する。

記

本発明によれば、ZB構造であるBP層上にGa_xA_{1-x}N層を成長することによって、結晶品質の優れた化合物半導体材料が得られる。特に、Ga_xA_{1-x}N層の厚さが比較的薄いと、ZB構造を有するGa_xA_{1-x}N層が得られ、バンドギャップが大きく、pnの割離が容易で結晶の質も良い優れた化合物半導体材料が得られる。またGaN、AlNとBPを混合して混晶を作製することにより、同様に優れた化合物半導体材料が得られる。特に、混晶がZB構造となると、バンドギャップの大きい優れた化合物半導体材料が得られる。そしてこれらの材料を用いて緑色よりも短波長の発光素子を実現することができる。

方文
特許
8.4

2. 特許請求の範囲

- (1) BとPを含んだG_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)からなることを特徴とする化合物半導体材料。
- (2) 前記G_xAl_{1-x}Nは閃亜鉛型の結晶構造が付与されていることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体材料。
- (3) 閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つG_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)層を用いて構成されたことを特徴とする化合物半導体素子。
- (4) BP層とG_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)層のヘテロ接合を有することを特徴とする化合物半導体素子。
- (5) BPとG_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)の超格子層を有することを特徴とする化合物半導体素子。
- (6) 前記G_xAl_{1-x}Nは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有することを特徴とする請求項4または5記載の化合物半導体素子。
- (7) G_xAl_yB_{1-x-y}N_xP_{1-x} (0 ≤ x, y, z ≤ 1) 液晶層を用いて構成されたことを特徴とする化合物半導体素子。
- (8) 前記G_xAl_yB_{1-x-y}N_xP_{1-x} 液晶層は閃亜鉛鉱型の結晶構造を有することを特徴とする請求項7記載の化合物半導体素子。
- (9) x+y+zを満たすことを特徴とする請求項7または8記載の化合物半導体素子。
- (10) 平均組成式がG_xAl_yB_{1-x-y}N_xP_{1-x}で表され、組成がx+y～z、およびz≤0, 8を満たしてかつ、G_xAl_yB_{1-x-y}N_xP_{1-x}とBPの超格子層または液晶層を有することを特徴とする化合物半導体素子。
- (11) 前記G_xAl_{1-x}Nは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有することを特徴とする請求項10記載の化合物半導体素子。
- (12) 前記超格子層または液晶層は、基板上に、平均組成を変化させたG_xAl_{1-x}NとBPの超格子層もしくはG_xAl_yB_{1-x-y}N_xP_{1-x}が交互に積層された多層構造またはBP層からなるバッファ層を介して形成することを特徴とする請求項10または11記載の化合物半導体素子。
- (13) 前記超格子層または液晶層は、G_xP、SiCまたはSi基板上に形成さ

れることを特徴とする請求項5, 7または10のいずれかに記載の化合物半導体素子。

(14) 複数の反応管を備えた有機金属気相成長装置を用いて、基板を複数の反応管の間で移動させて、基板上にBP層とG_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)層を順次成長させてヘテロ接合を形成する工程を有することを特徴とする化合物半導体素子の製造方法。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦